

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Bolesław BRANDEL,  
Lech STODÓŁKIEWICZ

**Fraktionierte Fällung  
basischer Nitrate von seltenen Erden \***

**Frakcjonowane wytrącanie  
zasadowych azotanów pierwiastków ziem rzadkich**

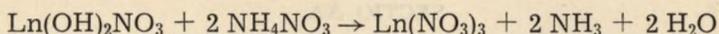
**Фракционированное выделение основных нитратов  
редкоземельных элементов**

Die Ausnutzung der verschiedenen Basizität von Lanthaniden war oft Grundlage von Methoden zur Trennung der Elemente seltener Erden. Im Jahre 1947 gab F. Trombe [1—4] eine Methode zur Trennung von Lanthan an durch gasförmiges und mit Luft verdünntes Ammoniak. Diese Methode ist patentiert worden und wird in halbtechnischen Verfahren im Laboratorium Seltener Erden in Bellevue zur Trennung von Lanthan angewendet. Vickery [5] und später Nikolajew [6] und seine Mitarbeiter führten in diese Methode gewisse Änderungen ein. Der Unterschied besteht grundsätzlich darin, daß Trombe die Fraktionierung bei Zimmertemperatur und niedriger Konzentration von Ammoniumnitrat durchführte, während Vickery und Nikolajew große Anfangskonzentrationen von Ammoniumnitrat anwenden (zwischen 3,5 und 4 N) und die Fällung bei Temperaturen von 75° bis 100°C verläuft.

Die Anwendung konzentrierter Lösungen von Ammoniumnitrat bei der Fällung basischer Lanthanidennitrate durch Ammoniak in höheren Temperaturen kann keine besonders gute Trennung der Lanthaniden liefern, da unter diesen Bedingungen auch eine in entgegengesetzter Rich-

\* Dieser Aufsatz wurde auf der Internationalen Konferenz über Seltene Erden in Leipzig den 13. Februar 1964 vorgetragen.

tung verlaufende Reaktion auftritt, nämlich: die gefällten basischen Nitraten lösen sich im Ammoniumnitrat



Wir möchten hier betonen, daß keiner der erwähnten Autoren die anderen Parameter, welche die Bedingungen der Trennung betreffen genau präzisiert hat (Zusammensetzung der anfänglichen Oxyde, Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen, *pH*-Wert der Fällung der schweren Lanthaniden, Gadolinium, Samarium, sowie *pH*-Wert, bei welchem nur Lanthan gefällt wird); außerdem haben alle diese Autoren die Fraktionierung an Lanthaniden vorgenommen, welche schon kein Cer enthielten. Die Ausarbeitung einer „air borne ammonia“ Methode zur Trennung von Lanthaniden, die aus Monazit erhalten werden, mit vollem Gehalt von Cer, so wie die Bestimmung des optimalen *pH*-wertes, bei dem die Fraktionierung durchzuführen ist, blieb eine offene Frage.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

40 kg Lanthanidoxyde, die nach Röstung 50%  $\text{CeO}_2$ , 21%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 19%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und 2%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  enthielten, wurden in sechs Portionen geteilt. Jeder Teil wurden in konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit Wasser bis zu einem Volumen von 75—80 Liter verdünnt, womit Lösungen entstanden, in denen die Konzentration der Lanthanidoxyde ungefähr 80 g/Liter betrug; zu ihnen wurde Ammoniumnitrat in solchen Mengen hinzugefügt, daß sich eine 2,5 N Lösung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ergab. In die so hergestellten Lösungen wurde ein Strom gasförmigen Ammoniaks eingeführt bis ein *pH* = 5 Wert erreicht war (während dieses Prozesses erhitzt sich die Lösung stark — eine Kühlung der Lösung ist angezeigt); der gefällte Niederschlag enthielt fast 90% des gesamten Bestandes der Ceroxyde sowie fast alle Verunreinigungen der Ausgangsoxyde in Form  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  u.ä. Die Niederschläge wurden nach Filtrierung mit einer 1 N Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen. Die Filtrate dagegen wurde durch weiteres Durchströmen von gasförmigem Ammoniak auf *pH* 6,8—7 gebracht, worauf eine  $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung zugeführt wurde, so daß ein orange-farbiger Niederschlag von Cerperoxyhydroxyd entstand. Da sich beim Ausbilden dieses Niederschlages der *pH* Wert der Lösung stark erniedrigt, muß man unter dauerndem Rühren kleine Dosen von gasförmigem und mit Luft verdünntem Ammoniak zuführen, um den *pH* Wert in den Grenzen 6,5—6,8 zu halten. Darauf wurden die Lösungen zusammen mit dem Niederschlag nach Erhitzung bis zum Sieden (zur Zerlegung von Cerperoxyhydroxyd und Wasserstoffperoxyd) dekantiert und filtriert. Die entstandenen Nieder-

schläge enthielten im Mittel 85%  $\text{CeO}_2$  sowie beträchtliche Mengen von schweren Lanthaniden und verhältnismäßig viel Terbium .

Zu den Filtraten, die keine Anwesenheit von Cer aufwiesen, wurde bei  $100^\circ\text{C}$  gasförmiges mit Luft verdünntes Ammoniak zugeführt (unter lebhaftem Rühren) und das  $\text{pH}$  der Lösungen auf den betreffenden Wert gebracht. Die entstandenen Niederschläge wurden abgefiltert, mit Wasser gespült und der Prozeß von neuem wiederholt.

Auf diese Weise wurden sechs parallele Fraktionierungsserien geführt, die wir mit A, B, C, D, E, F bezeichnen.

Aus den ersten drei Serien A, B, C wurden fünf oder sechs Fraktionen gewonnen, und zwar:

in Serie A	in Serie B	in Serie C
A-1 bei $\text{pH} = 7,25$	B-1 bei $\text{pH} = 7,3$	C-1 bei $\text{pH} = 7,35$
A-2 bei $\text{pH} = 7,4$	B-2 bei $\text{pH} = 7,4$	C-2 bei $\text{pH} = 7,45$
A-3 bei $\text{pH} = 7,5$	B-3 bei $\text{pH} = 7,7$	C-3 bei $\text{pH} = 7,7$
A-4 bei $\text{pH} = 7,7$	B-4 bei $\text{pH} = 7,9$	C-4 bei $\text{pH} = 8$
A-5 bei $\text{pH} = 7,9$	B-5 bei $\text{pH} = 10$	C-5 bei $\text{pH} = 10$
A-6 bei $\text{pH} = 10$		

Die zweite und dritte Fraktionen der Serien A, B und C, die bei ähnlichem  $\text{pH}$  Wert hervorgegangen waren, wurden miteinander vereint; es entstand damit also A-2 + B-2 + C-2 (mit ABC-2 bezeichnet) sowie A-3 + B-3 + C-3 (mit ABC-3 bezeichnet); zu dieser letzteren Serie wurde auch die Fraktion A-4 hinzugefügt. In beiden Fraktionen ABC-2 und ABC-3 (zusammen mit A-4) wurde ähnlich wie vorher ein erneuter Fällungsprozeß durchgeführt, womit eine neue an Samarium reichere Fraktion gewonnen wurde, sowie neue Lanthanfraktionen.

Die Fraktionen A-1, B-1, und C-1 die reich an Samarium waren und zugleich wenig Lanthan enthielten, wurden keinen weiteren Operationen unterworfen; ihre Gesamtmasse betrug 1625 g Oxyde Seltener Erden bei einer mittleren Zusammensetzung: 12,16%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 59,67%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und 14%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

In den Serien D, E und F wurde Abtrennung von Cer die Lösung durch verdünntes gasförmiges Ammoniak auf  $\text{pH} = 7,9$  gebracht; der gefällte Niederschlag wurde abfiltriert und in Salpetersäure gelöst; bei erreichter Konzentration von 50 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  pro Liter Lösung und zugleich 2,5 normalem (in Bezug auf die Menge)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wurde erneut ein Niederschlag bei  $100^\circ\text{C}$  gefällt. Dieser Prozeß wurde zweimal wiederholt, in dem Filtrat wurde das Lanthan gefällt. Auf diese Weise wurden 3,050 kg Lanthanoxyd erhalten von 92% Reinheit .Wenn man die Lösung, die der

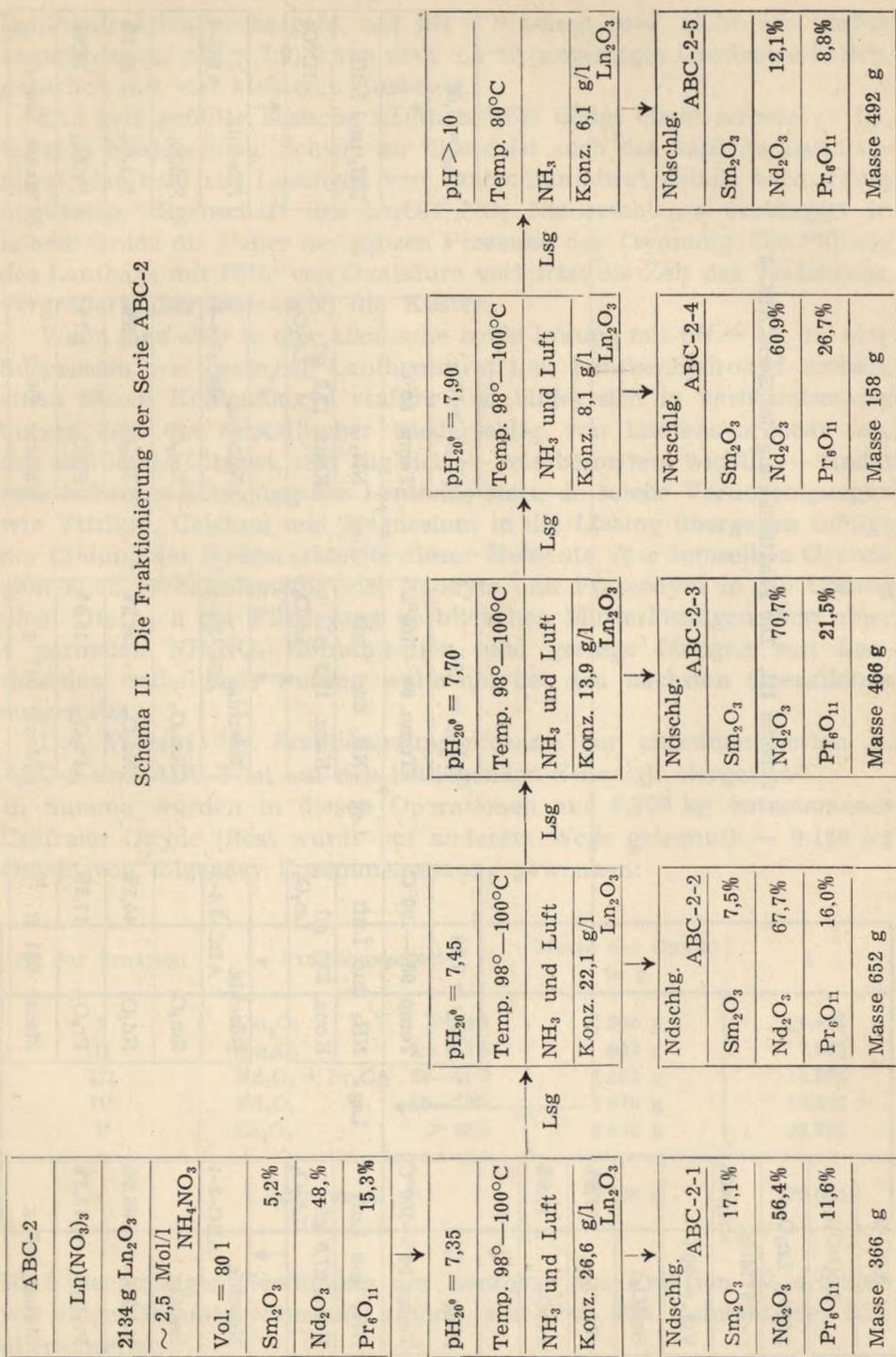
Schema I. Die Fraktionierung der Serie A

A	
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	
2755 g $\text{Ln}_2\text{O}_3$	
ca 2,5 Mol/l $\text{NH}_4\text{NO}_3$	
Vol. = 75 l	
$\text{Sm}_2\text{O}_3$ 4,6%	
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 37,5%	
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 11,1%	

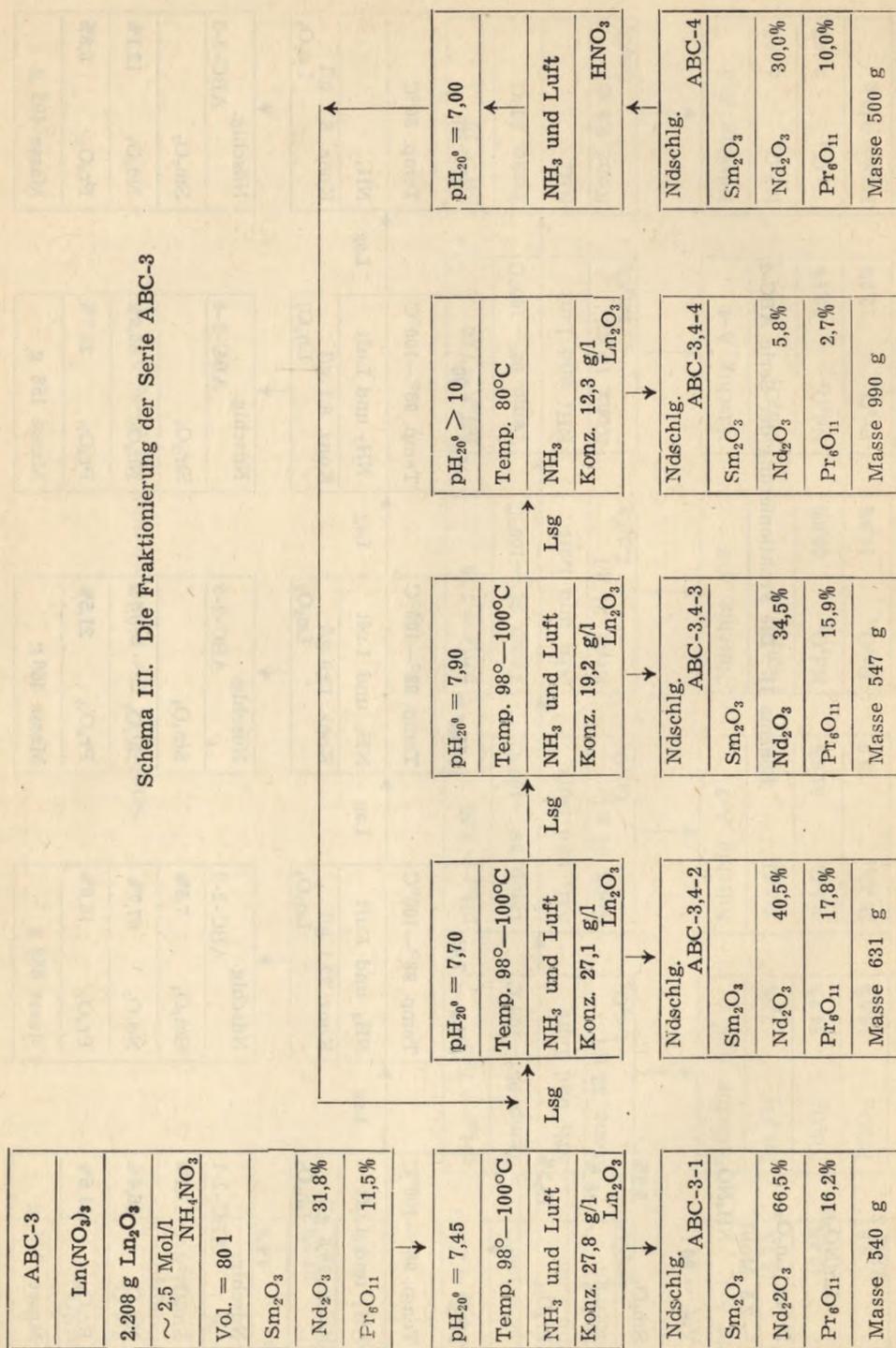
  

$\text{pH}_{20^\circ} = 7,25$	$\text{pH}_{20^\circ} = 7,40$	$\text{pH}_{20^\circ} = 7,50$	$\text{pH}_{20^\circ} = 7,70$	$\text{pH}_{20^\circ} = 7,90$	$\text{pH} > 10$
Temp. $98^\circ - 100^\circ\text{C}$	Temp. $98^\circ - 100^\circ\text{C}$	Temp. $98^\circ - 100^\circ\text{C}$	Temp. $98^\circ - 100^\circ\text{C}$	Temp. $98^\circ - 100^\circ\text{C}$	Temp. $80^\circ\text{C}$
$\text{NH}_3$ und Luft	$\text{NH}_3$ und Luft	$\text{NH}_3$ und Luft	$\text{NH}_3$ und Luft	$\text{NH}_3$ und Luft	$\text{NH}_3$
Konz. 36,7 g/l $\text{Ln}_2\text{O}_3$	Konz. 35 g/l $\text{Ln}_2\text{O}_3$	Konz. 33 g/l $\text{Ln}_2\text{O}_3$	Konz. 24 g/l $\text{Ln}_2\text{O}_3$	Konz. 13 g/l $\text{Ln}_2\text{O}_3$	Konz. 9,8 g/l $\text{Ln}_2\text{O}_3$
Ndschlag A-1	Ndschlag A-1'	Ndschlag A-2	Ndschlag A-3	Ndschlag A-4	Ndschlag A-5
$\text{Sm}_2\text{O}_3$ 18,7%	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ 7,8%	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ 4,6%	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 5,69%
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 42,4%	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 54,7%	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 54,6%	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 50,8%	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 36,4%	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 2,04%
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 9,8	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 14,6%	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 15,7	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 14,9%	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 12,2%	Masse 740 g

Schema II. Die Fraktionierung der Serie ABC-2



Schema III. Die Fraktionierung der Serie ABC-3



Lanthanfraktion vorhergeht, auf  $pH = 8$  bringt (und nicht wie vorher angegeben auf  $pH = 7,9$ ), kann man ein 99 prozentiges Lanthan erhalten, natürlich mit viel kleinerer Ausbeute.

Das kalt gefällte basische Lanthannitrat bildet einen schwer zu filternden Niederschlag. Schwer zu filtern ist auch das basische Lanthannitrat, das heiß aus Lösungen von Ammoniumnitrat gefällt wird. Diese ungünstige Eigenschaft des  $La(OH)_2NO_3$  Niederschlages verlängert in hohem Grade die Dauer des ganzen Prozesses der Trennung. Die Fällung des Lanthans mit Hilfe von Oxalsäure verkürzt die Zeit des Verfahrens, vergrößert aber bedeutend die Kosten.

Wenn man aber in eine alkalische heiße Lösung mit  $pH = 10$ , die eine Suspension von basischen Lanthannitrat und Lanthanhydroxyd enthält, einen Strom Kohlendioxyd einführt, so bildet sich in verhältnismäßig kurzer Zeit ein kristallischer Niederschlag von Lanthancarbonat aus, der sich leicht filtriert, und zugleich — was besonders wichtig — findet eine teilweise Reinigung des Lanthans statt, da solche Verunreinigungen wie Yttrium, Calcium und Magnesium in die Lösung übergehen infolge der Bildung der Hydrocarbonate dieser Elemente. Aus demselben Grunde geht auch verhältnismäßig viel Neodym und Praseodym in die Lösung über. Die nach der Filtrierung verbliebenen Mutterlösungen (von einer 4 normalen  $NH_4NO_3$  Konzentration, und geringe Mengen von Lanthaniden enthaltend) wurden weiterhin bei den nächsten Operationen ausgenutzt.

Der Verlauf der Fraktionierungsprozesse der einzelnen Serien A, ABC-2 und ABC-3 ist auf den beiliegenden Schemata dargestellt. In Summa wurden in diesen Operationen aus 8,309 kg entnommener Cerfreier Oxyde (Rest wurde auf anderem Wege getrennt) — 8,166 kg Oxyde von folgender Zusammensetzung gewonnen:

Nr der Fraktion	Fraktionsgehalt	Masse der Oxyde in g	%
I	$Sm_2O_3$ > 14%	1 965 g	24,43%
II	$Sm_2O_3$ ca 7,5%	652 g	7,98%
III	$Nd_2O_3 + Pr_6O_{11}$ 80—90%	1 164 g	14,26%
IV	$Nd_2O_3$ 50—70%	1 670 g	20,45%
V	$La_2O_3$ > 90%	3 685 g	32,88%
Zusammen		8 166 g	100,00%

Nach nochmaliger Gewinnung des Lanthans aus Fraktion IV erhalten wir einen Gesamtgewinn an Lanthan (von über 90% Reinheit) der 85% überschreitet.

Die Zusammensetzung der Seltenen Erden Gemische wurde mit Hilger „Uvispec“ Spektrophotometer bestimmt; Praseodym wurde bei 4444 Å Neodym bei 5752 Å und Samarium bei 4015 Å photometriert.

#### ERGEBNISSE

Aus den obigen Angaben ersieht man, daß das dargestellte Verfahren sehr gute Ergebnisse liefert, wenn die Ausgangskonzentration der Lanthaniden in der Lösung genau eingehalten wird (40 g Cerfreier Oxyde/Liter 2,5 N Ammoniumnitrat) und bei dauernder Kontrolle des pH Wertes; die bei pH über 7,5—7,6 gefällten Fraktionen enthalten Samarium und die schweren Lanthaniden in Mengen unter 1%.

Die Methode gibt die Möglichkeit das Cer zu eliminieren und führt schnell zu Fraktionen, die reich sind an Samarium und schweren Lanthaniden, zu der Neodym- und Praseodym- Fraktion und zur Lanthanfraktion, da man nämlich in allen Fällen durch heiße Führung des Prozesses dick kristallische Niederschläge basischer Lanthanidennitrate oder von Lanthancarbonat erhält, die sich leicht filtrieren lassen.

Durch Wiederholung des Fraktionierungsprozesses kann man Konzentrate von Samariumoxyd bis 25% mit niedrigen Gehalt an Neodym und Praseodym erhalten, man kann weiterhin Fraktionen gewinnen, die reich sind an Neodym, und Neodym- Praseodym Fraktionen mit einem Verhältnis Nd : Pr = 2 : 1; schließlich kann man das Lanthan auch fast ganz abtrennen. Es scheint aber, daß es mehr sich lohnt, wenn man den Prozeß nur bis zur zweiten Stufe der fraktionierenden Trennung führt und die entsprechenden, auf diese Weise angereicherten Fraktionen zur weiteren Trennung nach anderen Methoden behandelt.

#### LITERATURNACHWEIS

1. Trombe M.: Compt. rend. (1943), 216, 888.
2. Trombe F.: Compt. rend. (1942), 215, 539.
3. Trombe F.: Compt. rend. (1947), 215, 1156.
4. Trombe F.: Gaume-Mahn, Carminati-Delanuay: J. rech. Centr. Nat. Rech. Soc. (1956), nr 35, 113.
5. Vickery R. C.: J. Chem. Soc. (1949), 2506.
6. Nikolajew A. W., Sorokina A. A., Maslennikova A. S.: Redkozemelnye Elementy Izv. Akad. Nauk. SSSR, Moskwa 1959, ss. 68—75.

#### STRESZCZENIE

W pracy podano wyniki rozdziału 40 kg ziem cerytowych na drodze frakcjonowanego wytrącania zasadowych azotanów pierwiastków ziem rzadkich. Wykazano, że proces wytrącania w temp. 90—100°C przy po-

mocy gazowego amoniaku rozcieńczonego powietrzem (*air borne ammonia*) w obecności 2—3 n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  prowadzi do uzyskania osadów stosunkowo dobrze odsączalnych.

Z roztworów tlenków pierwiastków ziem rzadkich o stężeniu 40 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  w litrze roztworu (o składzie  $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{Sm}_2\text{O}_3$  — 4,6%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 37,5%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  — 11,1%, pozostałość głównie  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) o kwasowości do pH 7,6 wytrąca się praktycznie wszystkie samary, natomiast frakcje przy pH 7,6 do 7,8 zawierają koncentrat Nd-Pr, przy pH 7,8 do 8,0 — La-Nd-Pr, powyżej zaś pH 8 uzyskuje się lantan o zadowalającej czystości.

### РЕЗЮМЕ

В работе приведены результаты разделения 40 кг цериевой группы путем фракционированного выделения основных нитратов редкоземельных элементов. Обнаружено, что при температуре 90—100°C процесс выделения с помощью газового аммония, разбавленного воздухом (*air borne ammonia*), в присутствии 2—3 н  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ведет к получению хорошо отфильтрованного осадка.

Из растворов окислов редкоземельных элементов концентрации 40 г  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в 1 литре (состав  $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{Sm}_2\text{O}_3$  — 4,6%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 37,5%, остальное  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) при кислотности до pH 7,6 практически выделяется весь самарий, тогда как фракции при pH 7,6—7,8 содержат концентрации Nd-Pr, при pH от 7,8 до 8,0 — La-Nd-Pr, при pH выше 8,0 получается лантанид удовлетворительной чистоты.

